PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-212967

(43) Date of publication of application: 24.08.1993

(51)Int.CI.

B41M 5/26 G11B 7/24

(21)Application number: 04-047684

(71)Applicant: DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing:

04.02.1992

(72)Inventor: ASANO MASAAKI

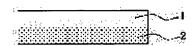
(54) OPTICAL REOCRDING MEDIUM AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

1.

PURPOSE: To provide an optical recording medium excellent in both of sensitivity and weatherability (stability), having no toxity, relatively easy to produce and reduced in production cost.

CONSTITUTION: An optical recording medium is obtained by laminating a recording layer 2 composed of tin nitride represented by general formula SnNx (0<x<1) or a mixed phase of said tin nitride and tin on a support



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of

10.10.2000

rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-212967

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号	F I		技術表示箇所
B 4 1 M	5/26					
G 1 1 B	7/24	5 1 1	7215-5D			
			8305-2H	B 4 1 M	5/ 26	X

		審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)		
(21)出願番号	特顯平4-47684	(71)出願人 000002897 大日本印刷株式会社		
(22)出願日	平成4年(1992)2月4日	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 (72)発明者 浅野 雅朗 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大日本印刷株式会社内		
		(74)代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)		

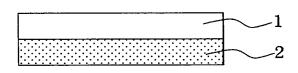
(54)【発明の名称】 光記録媒体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 感度及び耐候性(安定性)の双方に優れ、且 つ毒性を有せず、又作製が比較的容易で、製造コストの 低減を図ることが出来る光記録媒体及びその製造方法を 提供すること。

【構成】 支持体上に下記一般式で表される窒化錫、或 は下記一般式で表される窒化錫と錫との混合相からなる 記録層を積層したことを特徴とする光記録媒体、及びそ の製造方法。

SnNx (但し、0 < x < 1)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に下記一般式で表される窒化 錫、或は下記一般式で表される窒化錫と錫との混合相か らなる記録層を積層したことを特徴とする光記録媒体。 SnNx (但し、0 < x < 1)

【請求項2】 支持体が透明材料からなり、該支持体上 に記録層及び光吸収層を積層した請求項1 に記載の光記 録媒体。

【請求項3】 支持体が透明材料からなり、該支持体上 剤層を介して基材を順次積層した請求項1又は2に記載 の光記録媒体。

【請求項4】 支持体上に請求項1に記載の記録層を反 応性成膜法により形成することを特徴とする光記録媒体 の製造方法。

【請求項5】 反応性成膜法が、錫の蒸着法と窒素のイ オンビーム照射法とを併用する成膜方法である請求項4 に記載の光記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はレーザービーム等の照射 により記録層にビットを形成し、光学的情報を記録する 光記録媒体及びその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、光記録媒体は高密度記録が可能で あり、記録媒体と書き込み乃至読み取りヘッドが非接触 である為、記録媒体が磨耗劣化しないという特徴を有す る。この様な光記録媒体の形成手段としてはフォトンモ ード方式とヒートモード方式とがある。このうちヒート モード方式は記録媒体の耐候性に問題がない為に開発研 30 究が活発である。ヒートモード方式による光記録媒体 は、記録光を熱として利用する為に、例えば、レーザー 光により記録媒体の一部を融解除去してビットと称する 小穴を穿設し、情報を(0・1)信号として記録し、そ の有無をレーザー光の反射率の大小により検出して記録 を再生するものである。上記従来の記録媒体は、薄膜状 の低融点の金属又は半金属、例えば、Te、Se、B i, In, Sn, Zn, Pb, Te-Se, Te-As 等を記録層として使用して、アクリル、ポリカーボネー の方法により形成させるものである。又、穴形成による 記録方法に外に、TeOx 、GeOx 、SbOx の様な 低級酸化物蒸着膜がレーザー光により黒化する現象を利 用し、記録層とする方法(特開昭55-38616号公 報)も知られている。

[0003]

【発明が解決しようしている問題点】しかしながら、上 記のヒートモード方式による記録方法の問題点は、記録 層を構成する物質の溶解又は蒸発により穴を形成する為 に、レーザー光により昇温し易く、穴の形成が容易であ 50

る性質を利用するものであり、その為に記録層構成材料 はレーザー光に対して大きい吸収率、且つ低い熱伝導率 を有する必要がある。しかしながら、記録再生に際して は再生コントラストを大きくする為には逆にレーザー光 反射率が大きいことが要求され、これらは矛盾した課題 である。その為、ヒートモード方式では半導体レーザー 光の波長である800nm付近の光に対して吸収率が6 0%程度、又、反射率が40%程度の特性を有する記録 層形成材料を使用することにより、その調整が図られて に記録層及び光吸収層を積層し、該積層体上に更に接着 10 いる。更に上記のTe蒸着膜等を記録層材料とする方法 では、空気中の酸素や湿度の影響を受け、Te蒸着膜が 酸化され易く、記録層表面やビット部の表面特性が変化 することから、再生信号が乱れ、情報の保存性が問題と なっている。更に使用金属自体が毒性が有するので、製 造現場の環境問題があり、又、使用時や保存時での取り 扱い上の問題も有している。従って本発明の目的は、上 記のTe蒸着膜等を記録層材料とする方法とは逆に、記 録部における再生信号を未記録部における再生信号より 増大させることにより上記問題の解決を図ると共に、感 20 度及び耐候性(安定性)の双方に優れ、且つ毒性を有せ ず、又作製が比較的容易で、製造コストの低減を図ると とが出来る光記録媒体及びその製造方法を提供すること である。

[0004]

【問題点を解決する為の手段】上記目的は以下の本発明 によって達成される。即ち、本発明は、支持体上に下記 一般式で表される窒化錫、或は下記一般式で表される窒 化錫と錫との混合相からなる記録層を積層したことを特 徴とする光記録媒体、及びその製造方法である。

SnNx (但し、0 < x < 1)

[0005]

【作用】本発明における光記録媒体は、窒化錫、或いは 金属錫と窒化錫の混合相を記録層をするものであるが、 記録用レーザー光の照射により記録点のみがレーザー光 照射による熱により溶解、又は組成分解を生じて、窒化 錫が錫の低酸化物、或いは錫単体に変化すること利用す るものである。レーザー光の反射率は、金属錫において は約70%であるのに対して窒化錫においては約30% ~40%であるので、再生の際に記録部分のレーザー光 ト等のプラスチックフイルム又はガラス基板上に蒸着等 40 の反射率を未記録分の反射率に比べて相対的に増加させ ることが出来る。又、この記録媒体材料は空気中の酸素 や温度の影響を受けにくく、記録層の表面やビット部の 表面特性が変化しにくいので再生信号が乱れることがな く、情報の保存性に優れたものである。又、主成分は錫 等であるので安価であり、毒性もないので記録媒体の製 造現場や使用時、保存時での取扱い上の問題がなく、作 製が比較的容易で製造コストの低減化を可能とするもの である。

[0006]

【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて本

発明を更に詳しく説明する。本発明において使用する支 持体としては、光記録媒体を支持するものであればよ く、従来公知の材料を使用することが出来、用途に応じ て強度、可とう性の程度を決めればよい。例えば、プラ スチックフイルムとしてはポリカーボネート、ポリエチ レンテレフタレート、ポリエステル樹脂、エポキシ樹 脂、アクリル樹脂、若しくはポリスチレン樹脂等を使用 することが出来、他にもガラスやセラミックス等を使用 することが出来る。支持体側から記録及び再生用のレー ザービームを照射する場合には、該支持体は光透過性を 10 有するものであることが必要であり、透明材料により形 成されることが必要である。この支持体形成材料には、 必要に応じて公知の添加剤を予め添加し支持体形状に成 形されていてもよい。又、支持体には他の記録手段、例 えば、磁気ストライプ、ホログラム、インプリント、写 真、バーコード、一般の印刷等の記録手段により他の情 報が形成されていてもよい。

【0007】次に上記支持体の面に形成する光記録層に ついて説明する。記録層を構成する材料は窒化錫、又は 錫と窒化錫の混合相であり、該窒化錫は、一般式、Sn 20 N, (但し、0 < x < 1) で示される。 錫を窒化する と、窒化に伴い、錫が本来持っている光沢のある銀色よ り暗色に変色して行く。即ち、反射率は錫においては約 70%前後、窒化錫においては30%~40%である。 上記一般式中におけるx、即ち、窒化の程度はx≥0. 10の範囲が好ましく、xが0.10未満であると記録 層における反射率が低下しなくなり、レーザー光の照射 した露光部と未露光部との反射強度の差が少なくなり、 レーザー光による情報記録が困難となる。又、窒化錫の 安定性に関しては、窒化の程度が高い方が安定性に優れ 30 ているが、xが0、10以上であれば十分な安定性が得 られる。この様な窒化状態であると記録感度においても 優れた効果を得ることが出来、又、記録層として総合的 にも優れた特性を得ることが出来る。

【0008】上記窒化錫化合物を支持体上に形成する方法はいずれの方法でもよいが、好ましくは反応性成膜法であり、例えば、反応性蒸着法、反応性スパッタリング法、反応性イオンビームスパッタリング法、イオンブレーティング法又はプラズマデポジション法を好適に使用することが出来る。特に好ましくは支持体上、又は支持体上に積層された光吸収層上に、真空蒸着法により錫を蒸着させると同時に、窒素ガスによりなるイオンビームを照射することにより容易に窒化錫からなる記録層を作製することが出来る。この窒化錫薄膜の作製方法、及び製造装置は、本発明者が特願昭61-53385号明細書において既に開示しているものを使用することが出来る。この薄膜形成条件の一例としては、

·到達真空度 : 10⁻'Torr台

· 導入ガス : 窒素ガス

· 錫の成膜速度 : 1~500 A/秒

・成膜真空度 : 3×10⁻³~1×10⁻³Torr (この範囲外であるとイオン銃の動作が不安定となる。)

イオン銃の操作条件

·加速電圧 :50~1,000V

(この場合50V未満であるとイオン電流の制御が難しく、1,000Vを超えるとスパッタ効果が増大して成膜が困難となる。)

・イオン電流密度 : $200 \sim 600 \, \mu \, A/c \, m^2$ (この場合 $200 \, \mu \, A/c \, m^2$ 未満であると窒化が不十分であり、経時安定性が低下し、記録層の光学的反射率が低下しなくなる為に、記録部分と未記録部分での反射強度の差がなくなり、情報記録が不可能となる。上限に関しては特に制限がなく、 $600 \, \mu \, A/c \, m^2$ が加速電圧 $50 \, V \sim 1$, $000 \, V$ でのイオン銃の最大出力である。

[0009] この様なイオンビーム照射と蒸着法を併用して形成する方法は、次の様な利点を有する。

②窒化物が形成される際の反応性が高いので、比較的低温下(100℃以下)で薄膜形成が行われるので、透明支持体がプラスチック等の比較的熱に弱い材料からなる場合でも良好な薄膜を形成することが出来る。

③高真空下での成膜することが出来るので、薄膜中への 不純物の混入を極力防止することが出来、品質の優れた 光記録媒体を作製することが出来る。

0 との様にして形成される記録層の膜厚は100点~2, 000点の範囲が好ましく、特に500点~1,000 点が好ましい。記録層の膜厚が100点未満であると光 反射率が小さすぎて不適当である。又、2,000点を 超えると記録用レーザー光の照射に伴う熱により、支持 体又は光吸収層に至るまでのレーザー光照射部分の組成 分解が十分でなくなり感度及び記録形状が悪化する。

【0010】 この様にして形成された本発明の光記録媒体における記録層面又は光吸収層面には、保護層が形成されていてもよく、又、保護層の代わりに接着剤を介して他の基材を積層して一体化させてもよい。本発明はこの様に支持体上に光記録媒体層を形成するが、必要に応じて光吸収層を設けてもよい。光吸収層は必ずしも必要とはしないが、低出力記録用レーザー光を使用する場合に、記録層への記録感度、又、再生感度を向上させる為に設けられるものである。その為に光吸収層としては、記録レーザー光に対して大きい光吸収率を有し、これにより記録点における温度上昇を可能としてビットを形成し、情報記録感度を上昇させるものである。光吸収層形成材料としては、記録光の波長に応じて種々の公知の顔料又は色素を使用することが出来るが、効率がよく、

又、取り扱いの容易さからカーボンブラックを使用する ととが好ましい。本発明の光記録媒体における記録層 は、レーザー照射される記録点における窒化錫の溶融又 は組成分解後の光反射率が極めて大きく、ビット内外で の大きなコントラスト比を与えるので、光吸収層として はレーザー照射時において記録層の昇温を行う膜厚を有 すれば十分であり、膜厚としては特に制限はないが、通 常0. 1μm~10μm程度とするとよい。

【0011】光吸収層の積層方法としては、例えば、カ 溶媒と混合し、コーティングすることにより形成すると よい。光吸収層の積層は、支持体上に先ず光吸収層を積 層し、次いでとの光吸収層上に光記録媒体層を積層して もよく、又は支持体上に先ず光記録媒体層を積層し、次 いでこの光記録媒体層上に光吸収層を積層する等、いず れの方法でもよい。但し記録及び再生用のビームを照射 する方向は、光記録媒体層側から照射することが必要で あり、支持体上に先ず光記録媒体層を積層する場合には 支持体を光透過性として支持体側から照射し、又支持体 上に先ず光吸収層を積層する場合には、反対に光記録媒 20 体層側から照射され、この場合には支持体は光透過性を 有する必要はない。

[0012]

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に 具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限 定されるものではない。

実施例1

図1は本発明の光記録媒体の断面図、図2及び図3は、 本発明の光記録媒体の他の実施例の断面図、図4は本発 明の光記録媒体における記録層形成に使用する反応性イ オン蒸着装置の概略図、図5及び図6は本発明の光記録 媒体の記録時の状態を示す図、図7は本発明の記録媒体 の記録ビットの状態を示す平面拡大模式図、図8、図 9、図10及び図11は、本発明の光記録媒体の他の実 施例の断面図であり、図中1は支持体、2は記録層、3 は光吸収層、4は接着層、5は基材、6は真空槽、7は 排気孔、8はガス導入孔、9は電子銃、10はカウフマ ン型イオン銃、11は基板ホルダー、12は記録層形成 基板、13はレーザー光、14は記録ビットを示す。先 ず、図4により本発明の光記録媒体における記録層の形 成方法を説明する。この反応性イオン蒸着装置には、真 空槽6の底面に蒸着すべき金属の溶融電子銃9及び導入 孔8にカウフマン型イオン銃10が設けられると共に、 排気孔7に真空槽の内部を10-3~10-6Torrの高 真空にすることが出来る排気ポンプが接続されている。 【0013】窒化錫を蒸着すべき基板12は基板ホルダ - 1 1 に固定され、蒸着面は溶融電子銃より上昇する金 属蒸気の流れの方向に対して斜めの方向、カウフマン型 イオン銃より照射する窒素イオンの流れに対して金属蒸 気の流れが当たる角度を70°とした。先ず真空度を

0. 8×10-'Torrとし、導入孔8より6sccm の窒素をカウフマン型イオン銃に導入して窒素イオンを 発生させ、加速電圧500V、イオン電流600μm/ cm² で基板上に照射し、又、同時に錫を電子銃により 溶解及び蒸発させ、基板上で錫と窒素イオンとを反応さ せて基板上に窒化錫薄膜を形成した。 錫の蒸着速度を 1 00 A/min. として10分間蒸着させ、窒化錫の膜 厚を1、000Aとした。この様にして形成した窒化錫 薄膜は、外観上では金属錫の有する錫色を有しておら ーボンブラック等をバインダーや分散剤を含んでもよい 10 ず、黒銀色を呈している。との薄膜の波長730nmで の反射率は約30%であった。これに図5に示す様にガ ラス基板1側から730nm波長のレーザー光13を出 す出力ジュール7mWの半導体レーザーを照射し、図7 に模式的に示す様な平均直径3μmで、反射率70%の 記録ビットを14が形成された。この記録ビット部と未 記録部分との反射率との差により記録ビットを明確に検 出することが出来た。

[0014] 実施例2

実施例1で使用した蒸着装置を使用し、窒素イオンの加 速電圧を100Vにし実施例1同様にして窒化錫薄膜を 基板上に成膜した。この薄膜の外観は本来の金属錫の有 する銀色でなく黒銀色を呈しており、波長730nmで の反射率は約35%であった。その際窒化錫の膜厚を種 々変化させたところ、2,000A以下(この場合窒化 錫の膜厚を2.000A)であれば、図5に示す様にガ ラス基板 1 側から730 n mの波長のレーザー光を出 す、出力ジュール7mWの半導体レーザーを照射すると 平均直径3μmの記録用ビット14が形成された。この ビット部の反射率は70%、未記録部の反射率は30% であり、その反射率の差により記録ビットが明確に検出 された。

【0015】実施例3

光吸収層を形成する為に、平均粒径20nmのカーボン ブラックに、酢酸エチル:酢酸n-ブチル:トルエンが 5:13:20 (重量比) の混合溶媒を混合し、更に分 散剤としてポリエチレングリコールモノアルキルエーテ ルの所定量を添加し、サンドグラインドミルにて分散さ せた。次いでガラス基板上にスピンナー法で塗布、乾燥 し、1μm厚に積層した。この様に光吸収層を設けた基 板を実施例1で使用した蒸着装置に配置し、実施例1と 同様にして窒化錫薄膜を光吸収層上に成膜した。これに 光記録層側から730nmの波長のレーザー光を出す、 出力7mWの半導体レーザーを照射すると、平均直径3 μmの記録用ビットが形成された。このビット部の反射 率は70%、未記録部の反射率は30%であり、その反 射率の差により記録ビットが明確に検出された。

【0016】又、本発明の光記録媒体においては、図3 に示す様に光記録層2上に接着剤層4を介して基板5が 形成されていてもよい。この基材5としては、用途や最 50 終目的製品に応じて所望の材料を選択することが出来、

例えば、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレー ト、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、 若しくはポリスチレン樹脂等のフィルムを使用すること が出来、他にもガラス、セラミック等のフィルムを使用 することが出来る。更にこの基材5上には上記支持体同 様に磁気記録手段や可視情報記録手段等により形成され た別の情報が形成されていてもよい。尚、基材5が支持 体1上に光吸収層3、光記録層2の順に積層された光記 録媒体に積層される場合には、レーザー光の照射方向側 となるので光透過性を有するものであることが必要であ 10 るが、一方、支持体1上に光記録層2、光吸収層3の順 に積層された光記録媒体に積層される場合には光透過性 を有していなくともよい。又、接着剤層4は基材5と記 録層2、光吸収層3とを接合し、一体化させるものであ るので、接着剤は接着面の上下の材料を考慮して選択さ れ、具体的には加熱下、又は50℃以下の温度で硬化す るタイプのもの、例えば、ウレタン系、エポキシ系、ア クリル系等の接着剤を好適に使用することが出来る。

【0017】又、本発明の光記録媒体は、図8、図9に 示す様な形状としてもよい。先ず図8に示す様に支持体 20 1からトラッキング用凹凸形成層 1 a 、透明板 1 b 、表 面保護層1cからなる場合である。トラッキング用凹凸 形成層1aは情報の記録、再生に際してトラッキング用 の案内溝として機能し、又、案内溝に代えて図9に示す 様な微細な凹凸、又は光を散乱させるマット加工が施さ れたものとすることも出来る。このトラッキング用凹凸 形成層1 a は図10及び図11に示す様に透明板1bと 一体的としてもよい。トラッキング用凹凸形成層1a、 透明板lbは支持体と同様の材料を使用して形成すると とが出来、その他ポジ型レジスト、ネガ型レジスト等を 30 使用するとよく、又、トラッキング用凹凸やマット加工 はフォトリソグラフィー等により形成するとよい。表面 保護層1cは必ずしも必要とはしないが、最外層に設け られ、硬度が高く又透明板 1 b よりも光の屈折率の小さ な材料からなることが好ましく、これにより記録及び再 生の際のレーザー光の好ましくない反射を防止すること が出来る。具体的いはシリコーン系、アクリル系、メラ ミン系、ポリウレタン系、又はエポキシ系樹脂を硬化さ せた硬化性樹脂が用いられる。

【0018】この様に記録層及び光吸収層を積層体内部 40 に内蔵密閉させ、且つ各層を密着させることにより、外部環境に対する耐候性に優れ、経時的な安定性の向上と感度の向上の双方において有利である。本発明の光記録媒体は、光ディスクや光カード等として利用することが出来、例えば、金融流通産業におけるキャッシュカード、クレジットカード、ブリベイドカード等、医療健康産業における健康証書、カルテ、医療カード、緊急カード等、娯楽産業におけるソフトウェアー媒体、会員カード、入場券、遊戯機械制御媒体、テレビゲーム用媒体、カラオケ用媒体等、運輸旅行産業における旅行者カー 50

ド、免許証、定期券、バスボート等、出版産業における電子出版等、情報処理産業における電子機械の外部記憶媒体等、教育産業における教材プログラム、成績管理カード、図書館の入出管理及び書籍管理用媒体等、自動車産業における整備記録用媒体、運用管理用媒体等、工場等の自動化にあたってのMC、NC、ロボット等のプログラム記録媒体等、その他ビルコントロール、ホームコントロール、IDカード、自動販売機用媒体、クッキングカード等として有用である。

[0019]

【発明の効果】本発明の光記録媒体は、支持体上に窒化 錫、或いは該窒化錫と前記錫金属の混合相からなる記録 層を積層して形成することにより、情報記録に際しては レーザー光より容易に記録点のみがレーザー光照射によ る熱により溶融、又、組成分解を生じて、窒化錫より錫 の低酸化物、或いは錫単体に変化し記録点を記録ビット することが出来、又、再生の際に記録部分のレーザー光 の反射率を未記録分の反射率に比べて相対的に増加させ ることが出来ることにより、優れた光記録媒体となし得 るものである。その為本発明の光記録媒体は、空気中の 酸素や温度の影響を受けにくく、記録層の表面やビット 部の表面特性が変化しにくいので、再生信号が乱れると とがなく、情報の保存性に優れたものである。又、主成 分は錫等の金属であるので安価であり、毒性もないので 記録媒体の製造現場や使用時、保存時での取り扱い上の 問題がなく、作製が比較的容易で製造コストの低減化を 可能とするものである。

[0020]

【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明の光記録媒体の断面図、
- 【図2】本発明の光記録媒体の他の実施例の断面図、
- 【図3】本発明の光記録媒体の他の実施例の断面図、
- 【図4】本発明の光記録媒体における記録層形成に使用する反応性イオン蒸着装置の概略図、
- 【図5】本発明の光記録媒体の記録時の状態を示す図、
- 【図6】本発明の光記録媒体の記録時の状態を示す図、
- 【図7】本発明の記録媒体の記録ビットの状態を示す平面拡大模式図、
- 【図8】本発明の光記録媒体の更に他の実施例の断面 図、
- 【図9】本発明の光記録媒体の更に他の実施例の断面 図、
- 【図10】本発明の光記録媒体の更に他の実施例の断面
- 【図11】本発明の光記録媒体の更に他の実施例の断面 図、

【符号の説明】

1:支持体

2:記録層

50 3: 吸収層

(6)

特開平5-212967